



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

## PATENTSCHRIFT

(19) DD (11) 270 526 A1

 4(51) C 07 C 1/24  
 C 07 C 11/02  
 B 01 J 29/28

## AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 07 C / 314 636 4	(22)	12.04.88	(44)	02.08.89
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“, Leuna 3, 4220, DD
(72)	Böhnke, Isolde; Striegler, Helmut, Dr. Dipl.-Chem.; Timm, Dieter, Dr. Dipl.-Chem.; Wehner, Klaus, Dr. Dipl.-Chem.; Eckelt, Reinhard; Jerschewitz, Hans-Georg, Dr. Dipl.-Chem.; Öhlmann, Gerhard, Prof. Dipl.-Chem.; Lischke, Günter, Dr. Dipl.-Chem., DD

(54)	Verfahren zur Umwandlung von Methanol und/oder Dimethylether in C <sub>2</sub> - bis C <sub>4</sub> -Olefine
------	--

(55) Olefine, Umwandlung, Methanol, Dimethylether, Zeolith, Pentasilstruktur, Phosphor, Vorbehandlung, sauerstoffhaltige Gase, Luft

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Umwandlung von Methanol und/oder Dimethylether in C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Olefine. Aus Methanol und/oder Dimethylether werden an Zeolithen von Pentasilstruktur mit einem Gehalt von 0,5 bis 5% (Masse) Phosphor bei Temperaturen von 573 bis 973 K und Drücken von 98 bis 9810 kPa C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Olefine hergestellt. Erfindungsgemäß wird der Zeolith

- 5 bis 100 h bei Temperaturen von 573 bis 723 K mit Methanol und/oder Dimethylether, dann
- bei Temperaturen von 723 bis 873 K mit sauerstoffhaltigen Gasen und anschließend
- mit Phosphorverbindungen behandelt und erst dann für die Umwandlungsreaktion eingesetzt.

**Patentanspruch:**

Verfahren zur Umwandlung von Methanol und/oder Dimethylether in  $C_2$ - bis  $C_4$ -Olefine an einem Zeolithen von Pentasilstruktur mit einem Gehalt von 0,5 bis 5% (Masse) Phosphor bei Temperaturen von 573 bis 973 K und Drücken von 98 bis 9 810 kPa, dadurch gekennzeichnet, daß der Zeolith

- 5 bis 100 h bei Temperaturen von 573 bis 723 K mit Methanol und/oder Dimethylether, dann
- bei Temperaturen von 723 bis 873 K mit sauerstoffhaltigen Gasen und anschließend
- mit Phosphorverbindungen behandelt und erst dann für die Umwandlungsreaktion eingesetzt wird.

**Anwendungsgebiet der Erfindung**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Umwandlung von Methanol und/oder Dimethylether in  $C_2$ - bis  $C_4$ -Olefine

**Charakteristik des bekannten Standes der Technik**

Es ist bereits bekannt, Aluminosilikatzeolithe mit mindestens 0,5% (Masse) Phosphor, bezogen auf das Gewicht des Zeolithen, die für die Umwandlung von Methanol und/oder Dimethylether geeignet sind, so herzustellen, daß der Zeolith mit einer Phosphorverbindung behandelt und anschließend auf 423 bis 773 K erhitzt oder nach dem Kontakt mit der phosphorhaltigen Verbindung und vor dem Erhitzen dem Einfluß von Wasserdampf ausgesetzt wird (DE-PS 2542230). Das Erhitzen nach Phosphorauftrag kann dabei sowohl unter Stickstoff als auch in sauerstoffhaltiger Atmosphäre erfolgen (DD-PS 123446). Mit solchen phosphorhaltigen Katalysatoren lassen sich bei 873 K und 98,6%igem Umsatz des Methanols Produktspezifitäten von 70,4%  $C_2$ - bis  $C_4$ -Olefinen (neben u. a. 2,9% Methan, 0,3% Kohlenmonoxid, 20,2%  $C_5$ -Aliphaten und 4,2% Aromaten) erreichen (DD-PS 123446). Es zeigte sich jedoch, daß diese Katalysatoren den entscheidenden Nachteil haben, daß bei Nachlassen ihrer Wirksamkeit ihre ursprüngliche Leistungsfähigkeit durch eine übliche Regenerierung mit sauerstoffhaltigen Gasen nicht wieder hergestellt werden kann. Bei Regenerierung solcher Katalysatoren tritt bereits 10 h nach Belastung mit Methanol und/oder Dimethylether ein deutlicher Abfall der Olefinbildung ein, wobei auch durch mehrfach wiederholte Regenerierung keine Verbesserung zu erreichen ist.

**Ziel der Erfindung**

Es ist das Ziel der Erfindung, die Ökonomie von Verfahren zur Herstellung von  $C_2$ - bis  $C_4$ -Olefinen aus Methanol und/oder Dimethylether zu verbessern.

**Derlegung des Wesens der Erfindung**

Es bestand somit die Aufgabe, ein Verfahren zur Umwandlung von Methanol und/oder Dimethylether zu  $C_2$ - bis  $C_4$ -Olefinen an phosphorhaltigen Zeolithen als Katalysator zu entwickeln, bei dem bei nachlassender Wirksamkeit die ursprüngliche Leistungsfähigkeit bezüglich der  $C_2$ - bis  $C_4$ -Olefinbildung über längere Laufzeit durch Regenerierung wieder erreicht werden kann. Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Umwandlung von Methanol und/oder Dimethylether in  $C_2$ - bis  $C_4$ -Olefine an einem Zeolithen von Pentasilstruktur mit einem Gehalt von 0,5 bis 5% (Masse) Phosphor bei Temperaturen von 573 bis 973 K und Drücken von 98 bis 9 810 kPa erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß der Zeolith

- 5 bis 100 h bei Temperaturen von 573 bis 723 K mit Methanol und/oder Dimethylether, dann
- bei Temperaturen von 723 bis 873 K mit sauerstoffhaltigen Gasen und anschließend
- mit Phosphorverbindungen behandelt

und erst dann für die Umwandlungsreaktion eingesetzt wird.

Basis für die Herstellung der phosphorhaltigen Katalysatoren sind Zeolithe vom Pentasiltyp. Der Modul des Zeolithen liegt dabei bei 20 bis 500, bevorzugt bei 70 bis 400. Der Zeolith kann in der H-Form oder metallionenhaltig vorliegen. Der Katalysator kann einen Bindemittelanteil zwischen 20 und 80% (Masse), bevorzugt von 30 bis 50% (Masse), enthalten.

Als Bindemittel werden Oxide, wie vorzugsweise Aluminiumoxid oder Siliziumdioxid, verwendet. Der Phosphorgehalt der Katalysatoren liegt zwischen 0,5 und 5% (Masse), bevorzugt werden 0,6 bis 3% (Masse). Die Katalysatoren können sowohl im Festbett als auch im Wirbelbett eingesetzt werden.

Die Vorbereitung des Katalysators mit Methanol und/oder Dimethylether erfolgt im Temperaturbereich von 573 bis 723 K, wobei es nicht von Bedeutung ist, ob isotherm oder mit einem Temperaturmaximum über die Katalysatorhöhe gearbeitet wird. Die Belastung mit organischem Produkt soll 5 bis 100 h, zweckmäßigerweise 5 bis 30 h, im Belastungsbereich von 0,5 bis 2 ml/ml Katalysator erfolgen, wobei Schwankungen innerhalb des genannten Bereiches keinen negativen Einfluß haben. Das Einsatzprodukt kann wasserfrei oder wasserhaltig sein, so ist z. B. Reinmethanol und Rohmethanol verwendbar. Verunreinigungen mit Carbonylverbindungen, Estern, Acetalen, höheren Alkoholen und Kohlenwasserstoffen wirken sich nicht störend aus. Das Einsatzprodukt kann durch Inerte, wie z. B. Stickstoff, Wasserstoff verdünnt werden.

Nach Einstellung der Zuführung von organischem Produkt wird 5 bis 20 h mit 2 bis 20 l/h Inertgas pro 100 ml Katalysator gespült. Dann wird eine Temperatur von 725 K bis 873 K eingestellt und der Katalysator mit sauerstoffhaltigen Gasen, wie Sauerstoff-Stickstoff-, Sauerstoff-Argon-Gemischen, behandelt, wobei der Sauerstoffgehalt des Gases stufenweise von 2 auf 20% (Vol.) erhöht werden kann. Es ist jedoch auch möglich und zweckmäßig, sofort mit Luft in Mengen von 5 bis 20 l/h pro 100 ml Katalysator zu arbeiten. Bei dem sofortigen Arbeiten mit Luft tritt keine Katalysatorschädigung ein. Die Behandlung mit

sauerstoffhaltigen Gasen erfolgt 3 bis 30 h, bevorzugt 5 bis 10 h. Unter Spülen mit Inertgas wird die Katalysatortemperatur auf unter 673 K abgesenkt und der Zeolith im Reaktor mit Phosphorverbindungen beaufschlagt oder der Katalysator wird auf Raumtemperatur abgekühlt und außerhalb des Reaktors mit flüchtigen bzw. löslichen Phosphorverbindungen behandelt. Bevorzugte Phosphorverbindungen sind dabei Orthophosphorsäure, deren Ester, Phosphortrichlorid oder Trimethylphosphit. Die Behandlung des Zeolithen im Reaktor erfolgt mit verdampfbaren Phosphorverbindungen im Gasstrom oder mit wäßriger Phosphorsäurelösung in Konzentrationen von 2 bis 85% (Masse). Außerhalb des Reaktors wird der Zeolith mit 2 bis 20%igen Lösungen von Phosphorverbindungen in organischen Lösungsmitteln, z. B. Methylonchlorid, Paraffinen, Tetrachlorkohlenstoff, bei Raumtemperatur bis Siedetemperatur oder mit Orthophosphorsäure in Berührung gebracht. Die vom Zeolithen oder dem Zeolith-Bindemittelgemisch aufgenommene Phosphormenge liegt dabei bei 0,5 bis 5% (Masse). Zu hohe Phosphorgehalte bewirken eine Desaktivierung des Katalysators im Hinblick auf die Olefinbildung.

Wie auch in der DE-PS 2540230 beschrieben, verändert sich der Phosphorgehalt des Zeolithen bei der Umwandlungsreaktion nicht. Der deutliche Effekt des Erreichens der ursprünglichen Leistungsfähigkeit der phosphorhaltigen Katalysatoren nach Regenerierung bei erfindungsgemäßer Verfahrensweise kann möglicherweise auf eine andersartige Bindung oder Fixierung des Phosphors am Zeolithen erklärt werden.

Die Umwandlung von Methanol und/oder Dimethylether am Zeolithen wird bei Temperaturen von 573 bis 973 K, bevorzugt von 723 bis 873 K und Belastung mit organischem Produkt von 0,5 bis 50,0 ml/ml Katalysator · h bei Drücken von 98 bis 9 810 kPa, vorzugsweise von 980 bis 3 500 kPa, durchgeführt. Die Zuführung des gasförmigen Einsatzproduktes kann dabei über eine Zuführungsleitung oder über mehrere Zuführungsleitungen in verschiedener Katalysatorhöhe erfolgen.

Das Einsatzprodukt kann neben Methanol und/oder Dimethylether Wasser in Anteilen bis zu 80% (Masse) sowie Verunreinigungen aus der Produktsynthese enthalten. Die Methanolumwandlung kann auch in zwei Stufen unter Vorschalten eines Dehydratisierungskatalysators, z. B. Aluminiumoxid, zur Teilumwandlung von Methanol in Dimethylether und Wasser erfolgen. Dem Reaktionsprodukt können Inerte, wie Stickstoff, Wasserdampf, Kohlenwasserstoffe, z. B. aus Produktrückführungen hinzugesetzt werden.

Die Regenerierung des Katalysators wird in üblicher Weise mit sauerstoffhaltigen Gasen, ggf. unter Zusatz von oder in Nachbehandlung mit Wasserdampf vorgenommen. Die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte wird in an sich bekannter Weise destillativ vorgenommen.

#### Ausführungsbeispiele

##### Beispiel 1

In einen Reaktor von 430 mm Länge und einem Durchmesser von 25 mm wurden 100 ml eines Katalysators aus 75 Masse-Teilen der H-Form eines Zeolithen vom Pentasiltyp mit einem Modul von 300 und 25 Masse-Teilen Böhmit gegeben. Der Katalysator wurde bei 623 K und einem Gesamtdruck von 150 kPa 48 h mit 1,0 ml Methanol/ml Katalysator · h belastet. Als Inertgas wurden 5 l Stickstoff/h zugeführt. Danach wurde die Methanolzuführung beendet und der Katalysator unter Beibehaltung der Stickstoffströmung auf 723 K hochgeheizt. Nach Erreichen dieser Temperatur wurde 6 h mit Luft behandelt. Dann wurde die Reaktortemperatur unter 5 l/h Stickstoffströmung auf Raumtemperatur gesenkt. Der Katalysator wurde in einen 1 l-Dreihalskolben, versehen mit Rückflußkühler, Tropftrichter, Thermometer und Calciumchloridrohr in 200 ml trockenen Tetrachlorkohlenstoff gegeben. Danach wurden 400 ml einer 5%igen Lösung von Phosphortrichlorid in Tetrachlorkohlenstoff hinzugefügt und die Mischung 2 h am Rückfluß erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung abgegossen. Der verbleibende phosphorhaltige Katalysator wurde zweimal kurzzeitig mit je 200 ml wasserfreiem Methanol gewaschen und anschließend 12 h bei 393 K im Trockenschrank getrocknet. Er hatte einen Phosphorgehalt von 0,6% (Masse).

Der phosphorhaltige Katalysator wurde wieder in den oben genannten Reaktor gegeben und unter einer Strömung von 20 l/h Stickstoff auf die Umwandlungstemperatur von 843 K gebracht. Nach Erreichen dieser Temperatur wurden 1,5 ml Methanol/ml Katalysator · unter einem Gesamtdruck von 150 kPa zugeführt, wobei die Stickstoffströmung weiterhin belassen wurde. Der Methanolumsatz zu Kohlenwasserstoffen lag über 99%. Er sank nach 170 h unter 98,5%. Die Methanoleinspritzung wurde abgestellt und der Katalysator 5 h mit 10 l Stickstoff/h gespült, wobei die Temperatur auf 783 K gesenkt wurde. Dann wurden zu seiner Regeneration bei 783 bis 793 K zunächst 4 h ein Gemisch von 5 l Luft und 10 l Stickstoff/h über den Katalysator geleitet und anschließend 10 h mit 10 l Luft/h gearbeitet. Dann wurde unter Stickstoffströmung von 10 l/h wieder auf 843 K hochgeheizt und der Katalysator unter den o. g. Bedingungen erneut mit Methanol belastet. Die Regenerierung des Katalysators wurde standardgemäß im Abstand von jeweils 150 h wiederholt. Die Reaktionsprodukte wurden durch Gaschromatographie und durch Gasanalyse untersucht. In Tab. 1 sind die Ergebnisse der Methanolumwandlung bei Belastung des Frischkontaktes sowie bei der des regenerierten Katalysators angegeben. Es ist ersichtlich, daß der Katalysator durch Regenerierung unter allgemein üblichen Bedingungen zu seiner ursprünglichen Leistungsfähigkeit geführt werden kann.

**Tabelle 1**  
Ergebnisse der Methanolumwandlung Beispiel 1

Fahrperiode	Erstbe- lastung	nach 1. Rege- nerierung	nach 2. Rege- nerierung	nach 3. Rege- nerierung	nach 4. Rege- nerierung
Angaben nach Betriebsstunden innerhalb der Fahrperiode	150	150	150	150	150
Methanolumsatz zu Kohlenwasserstoffen (%)	99,0	99,5	99,1	99,2	99,5
Produktzusammensetzung (Ma.-% bezogen auf eingesetztes CH <sub>3</sub> ):					
C <sub>2</sub> - bis C <sub>4</sub> -Olefine	87,4	86,2	84,9	83,3	88,1
C <sub>4</sub> -Olefine	23,0	19,0	20,8	23,8	25,2
C <sub>2</sub> -Olefine	49,9	52,1	51,7	48,7	50,3
C <sub>2</sub> -Olefine	14,5	13,1	12,5	11,2	12,6
Methan	2,1	2,9	3,0	4,2	2,7
C <sub>4</sub> + -Kohlenwasserstoffe (ohne C <sub>4</sub> -Olefine)	9,5	9,9	11,1	11,5	8,5
CO (Ma.-% bezogen auf eingesetztes Metha- nol)	0,1	0	0,5	0,6	0,2
CO <sub>2</sub> (Ma.-% bezogen auf eingesetztes Metha- nol)	0,24	0,2	0,2	0,1	0,2
Dimethylether (Ma.-% bezogen auf eingesetz- tes Methanol)	0,01	0	0,01	0,04	0,01

#### Beispiel 2

In einen Reaktor von 430 mm Länge und einem Durchmesser von 25 mm wurden 100 ml eines Katalysators, der 50 Masse-Teil eines Zeolithen vom Pentasiltyp mit einem Modul von 90 und 50 Masse-Teile Aluminiumoxid enthielt und zusätzlich mit 1,8% Mangan dotiert war, gegeben. Der Katalysator wurde unter Normaldruck bei 723 K mit 2,0 ml Methanol/ml Katalysator · h belastet. Das Methanol hatte einen Wasseranteil von 6,3% (Masse). Als Inertgas wurden 10 l Stickstoff/h zugeführt. Die Methanolzuführung wurde nach 12 h beendet und der Katalysator unter Beibehaltung der Stickstoffströmung auf 823 K hochgeheizt. Nach Erreichen dieser Temperatur wurde der Katalysator 12 h mit Luft behandelt. Dann wurde der Reaktor auf eine Temperatur von 353 K abgekühlt. Innerhalb von 2 h wurden bei dieser Temperatur 50 g einer 5%igen wässrigen Phosphorsäure auf den Katalysator gegeben. Dann wurde der jetzt phosphorhaltige Katalysator unter einer Stickstoffströmung von 10 l/h auf die Umwandlungstemperatur von 823 K gebracht, 2 h bei dieser Temperatur gehalten und dann mit dem Reaktionsprodukt der Umsetzung von Methanol in einem Vorreaktor mit 50 ml Aluminiumoxid, die bei einer Methanolbelastung von 2 v/vh und einer Reaktionstemperatur von 573 K durchgeführt wurde, unter Normaldruck belastet. Der Methanolumsatz zu Kohlenwasserstoffen lag nach 120 Betriebsstunden bei 99,8 bis 100%. Das Umwandlungsprodukt hatte, in % (Masse) bezogen auf eingesetztes CH<sub>3</sub>, die Zusammensetzung 89,1 C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Olefine (19,4 Butene, 12,5 Propen, 17,2 Ethen), 1,8 Methan, 9,7 C<sub>4</sub>+ -Kohlenwasserstoffe (ohne C<sub>4</sub>-Olefine). Bezogen auf eingesetztes Methanol wurden erhalten in % 0,1 CO, 0,1 CO<sub>2</sub>, 0 Dimethylether.

Nach 140 Betriebsstunden trat ein Abfall des Methanolumsatzes zu Kohlenwasserstoffen unter 98,5% ein. Die Methanolzuführung wurde abgestellt und der Zeolithkatalysator bei 823 K 5 h mit 10 l/h Stickstoff gespült. Dann wurden bei dieser Temperatur 15 h 10 l Luft/h über den Zeolithkatalysator geführt. Anschließend wurde 5 h mit 10 l Stickstoff/h gespült. Dann wurde unter den o. g. Bedingungen erneut mit Methanol belastet. (Eine Regeneration des Aluminiumvorkontaktes wurde nicht durchgeführt.) Der Methanolumsatz zu Kohlenwasserstoffen lag nach 120 Betriebsstunden bei 99,6%. Das Umwandlungsprodukt hatte, in % (Masse) bezogen auf eingesetztes CH<sub>3</sub>, die Zusammensetzung 90,5 C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Olefine (22,4 Butene, 51,3 Propen, 16,8 Ethen), 2% Methan, 7,9% C<sub>4</sub>+ -Kohlenwasserstoffe (ohne C<sub>4</sub>-Olefine). Bezogen auf eingesetztes Methanol wurden in % 0,12 CO, 0,2 CO<sub>2</sub> und 0,01 Dimethylether erhalten. Damit wurde nach der Regenerierung des Katalysators seine ursprüngliche Leistungsfähigkeit wieder erreicht. Nach Ausbau des Katalysators aus dem Reaktor hatte er einen Phosphorgehalt von 2,7% (Masse).

#### Beispiel 3

In einen Reaktor von 430 mm Länge und einem Durchmesser von 25 mm wurden 100 ml Katalysator aus 75 Masse-Teilen der H-Form eines Zeolithen vom Pentasiltyp mit einem Modul von 300 und 25 Masse-Teilen Böhmit gegeben. Der Katalysator wurde 5 h unter Normaldruck bei 673 K mit 1 g Dimethylether/ml Katalysator · h belastet. Als Inertgas wurden 5 l Stickstoff/h zugeführt. Danach wurde die Dimethyletherzuführung beendet und der Katalysator unter Beibehaltung der Stickstoffströmung auf 723 K hochgeheizt. Nach Erreichen der Temperatur wurde der Katalysator 10 h mit 15 l Luft/h behandelt. Dann wurde unter Einstellung einer Stickstoffströmung von 5 l/h die Temperatur auf 643 K abgesenkt. Unter Beibehaltung der Stickstoffströmung wurden dann innerhalb von 5 h 20 g Phosphortrichlorid über den Katalysator geleitet. Es wurde erneut mit 5 l/h Stickstoff gespült. Dabei wurde der phosphorhaltige Katalysator auf eine Temperatur von 773 K gebracht. Nach Erreichen dieser Temperatur wurde der phosphorhaltige Katalysator mit 1 g Dimethylether/ml Katalysator · h belastet. Der Dimethyletherumsatz zu Kohlenwasserstoffen lag nach 135 h bei 99,3%. Das Umwandlungsprodukt hatte, in % (Masse) bezogen auf eingesetztes CH<sub>3</sub>, die Zusammensetzung 88,7 C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Olefine (21,7 Butene, 51,8 Propen, 15,2 Ethen), 2,0 Methan, 8,5 C<sub>4</sub>+ -Kohlenwasserstoffe (ohne C<sub>4</sub>-Olefine). Nach 160 h sank der Dimethyletherumsatz zu Kohlenwasserstoffen unter 98,5%. Die Dimethyletherzuführung wurde abgestellt und der Katalysator unter einer Stickstoffströmung von 10 l/h auf 783 K hochgeheizt. Dann wurden zur Regenerierung des Katalysators 12 h 10 l Luft/h über den Katalysator geführt. Anschließend wurde unter Stickstoffströmung von 10 l/h auf 673 K abgekühlt und der Katalysator unter den o. g. Bedingungen erneut mit Dimethylether belastet. Nach 135 Betriebsstunden lag der Dimethyletherumsatz zu Kohlenwasserstoffen bei 99,5%. Das Umwandlungsprodukt hatte, in % (Masse) bezogen auf eingesetztes CH<sub>3</sub>, die Zusammensetzung 87,4 C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Olefine (23,1 Butene, 50,1 Propen, 14,7 Ethen), 2,5 Methan, 9,5 C<sub>4</sub>+ -Kohlenwasserstoffe (ohne

C<sub>4</sub>-Olefine). Damit wurde nach der Regenerierung die ursprüngliche Leistungsfähigkeit des Katalysators wieder erreicht. Nach Ausbau des Katalysators aus dem Reaktor hatte er einen Phosphorgehalt von 0,8% (Masse).

#### Vergleichsbeispiel (nicht erfindungsgemäß)

100 ml des im Beispiel 1 genannten Katalysators aus 75 Masse-Teilen der H-Form eines Zeolithen vom Pentasiltyp mit einem Modul von 306 und 25 Masse-Teilen Böhmit wurden, ohne die im Beispiel 1 angewendete Vorbehandlung durch Methanol und anschließendes Einwirken sauerstoffhaltiger Gase, sofort mit 400 ml einer 3%igen Lösung von Phosphortrichlorid in Tetrachlorkohlenstoff, wie im Beispiel 1, behandelt. Der mit Methanol gewaschene und anschließend getrocknete Katalysator hatte einen Phosphorgehalt von 0,64% (Masse). Der erhaltene phosphorhaltige Katalysator wurde in einen Reaktor von 430 mm Länge und einem Durchmesser von 25 mm gegeben und 16 h bei 773 K mit 5 l/h Luft behandelt. Dann wurde bei einer Temperatur von 843 K und einem Gesamtdruck von 150 kPa mit 1,6 ml Methanol/ml Katalysator · h unter Zuführung von 20 l/h Stickstoff belastet. Der Methanolumsatz zu Kohlenwasserstoffen lag nach 30 h bei 98,4%. Das Umwandlungsprodukt hatte, in % (Masse), bezogen auf eingesetztes CH<sub>4</sub>, die Zusammensetzung 84,5 C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Olefine (28,6 Butene, 46,1 Propen, 9,8 Ethen) 3,4 Methan, 11,4 C<sub>4</sub>+ -Kohlenwasserstoffe (ohne C<sub>4</sub>-Olefine). Es enthielt kein CO, CO<sub>2</sub> sowie 0,8% Dimethylether, bezogen auf eingesetztes Methanol. Nach 60 h trat ein Abfall des Methanolumsatzes zu Kohlenwasserstoffen unter 98,5% ein. Die Methanolzuführung wurde eingestellt und der Katalysator 5 h mit 10 l/h Stickstoff gespült, wobei die Temperatur auf 783 K gesenkt wurde. Dann wurde zu seiner Regeneration bei 783 bis 793 K zunächst 5 h ein Gemisch von 5 l Luft und 10 l Stickstoff/h über den Katalysator geleitet und anschließend 10 h mit 10 l/h Luft gearbeitet. Dann wurde unter einer Stickstoffströmung von 10 l/h wieder auf 843 K hochgeheizt und der Katalysator unter o. g. Bedingungen erneut mit Methanol belastet.

Schon bei 30 h Methanolbelastung nach der Regenerierung lag der Methanolumsatz zu Kohlenwasserstoffen bei nur 54,7%. Das Umwandlungsprodukt hatte, in % (Masse), bezogen auf eingesetztes CH<sub>4</sub>, 16,2 C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Olefine (10,2 Butene, 4,7 Propen, 1,3 Ethen), 8,6 Methan, 29,8 C<sub>4</sub>+ -Kohlenwasserstoffe (ohne C<sub>4</sub>-Olefine) und bezogen auf eingesetztes Methanol in %, 36,3 Dimethylether, 1,5 CO, 0,2 CO<sub>2</sub>. Die Wiederholung der Regenerierung und anschließende Methanolumwandlung ergab ein ebenso nicht zufriedenstellendes Ergebnis:

Der Methanolumsatz zu Kohlenwasserstoffen lag nach 30 h bei nur 57,7%. Das Umwandlungsprodukt hatte, in % (Masse), bezogen auf eingesetztes CH<sub>4</sub>, 25,7 C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Olefine (13,4 Butene, 10,5 Propen, 1,3 Ethen), 9,5 Methan, 22,4 C<sub>4</sub>+ -Kohlenwasserstoffe (ohne C<sub>4</sub>-Olefine) und, bezogen auf eingesetztes Methanol in %, 35 Dimethylether, 3,1 CO, 0,2 CO<sub>2</sub>. Im Gegensatz zu dem nach Beispiel 1 vorbehandelten Katalysator erreichte der hier verwendete Katalysator nach der Regenerierung seine ursprüngliche Leistungsfähigkeit weder bezüglich der Olefinselektivität noch der Laufzeit.

German Patent No. 270 526 A1

Job No.: 417-78775

Translated from German by the Ralph McElroy Translation Company  
910 West Avenue, Austin, Texas 78701 USA

Ref.: 813110

GERMAN DEMOCRATIC REPUBLIC  
OFFICE FOR INVENTIONS AND PATENTS  
ECONOMIC PATENT NO. 270,526 A1  
Granted according to Section 17, Paragraph 1, Patent Law  
Published in the version submitted by the applicant

Int. Cl.<sup>4</sup>:

C 07 C 1/24  
C 07 C 11/02  
B 01 J 29/28

Filing No:

WP C 07 C/314 636 4

Filing Date:

April 12, 1988

Publication Date of  
Examined Specification:

August 2, 1989

METHOD FOR THE CONVERSION OF METHANOL AND/OR DIMETHYL ETHER TO C<sub>2</sub>-  
TO C<sub>4</sub>-OLEFINS

Inventors:

Isolde Böhnke  
Helmut Striegler  
Dieter Timm  
Klaus Wehner  
Reinhard Eckalt  
Hans-Georg Jerschke  
Gerhard Ohlmann  
Günter Lischke

Applicant:

VEB Leuna Werke "Walter  
Ulbricht,"  
Leuna 3  
4220, DD

### Abstract:

The invention concerns a method for the conversion of methanol and/or dimethyl ether to  $C_2$ - to  $C_4$ -olefins.  $C_2$ - to  $C_4$ -olefins are produced from methanol and/or dimethyl ether, on zeolites of the Pentasil structure, with a content of 0.5-5 wt% phosphorous, at temperatures of 573-973 K and pressures of 98-9810 kPa. In accordance with the invention, the zeolite is

a) treated for 5-100 h, at temperatures of 573-723 K, with methanol and/or dimethyl ether; then,

b) at temperatures of 723-873 K, with oxygen-containing gases; and subsequently,

c) with phosphorous compound; and only then used for the conversion reaction.

Key words: olefins, conversion, methanol, dimethyl ether, zeolite, Pentasil structure, phosphorous, pretreatment, oxygen-containing gases, air

### Claim:

Method for the conversion of methanol and/or dimethyl ether to  $C_2$ - to  $C_4$ -olefins on a zeolite of the Pentasil structure, with a content of 0.5-5 wt% phosphorous, at temperatures of 573-973 K and pressures of 98-9810 kPa, characterized in that the zeolite is

a) treated for 5-100 h at temperatures of 573-723 K with methanol and/or dimethyl ether; then,

b) at temperatures of 723-873 K, with oxygen-containing gases, and subsequently,

c) with phosphorous compound; and only then used for the conversion reaction.

### Application area of the invention

The invention concerns a method for the conversion of methanol and/or dimethyl ether to  $C_2$ - to  $C_4$ -olefins.

### Characteristics of the known state of the art

A method is already known for producing aluminosilicate zeolites with at least 0.5 wt% phosphorous, with reference to the weight of the zeolite, which are suitable for the conversion of methanol and/or dimethyl ether, so that the zeolite is treated with a phosphorous compound and subsequently, heated at 423-773 K, or after contact with the phosphorous-containing compounds, and before heating, is exposed to the influx of steam (DE-PS 2542230). The heating after the application of phosphorous can take place both under nitrogen as well as in an oxygen-containing atmosphere (DD-PS 123446). With such phosphorous-containing catalysts, it is possible to attain product selectivities of 70.4%  $C_2$ - to  $C_4$ -olefins (in addition to, among other things, 2.9% methane, 0.3% carbon monoxide, 20.2%  $C_5$ -aliphatics and 4.2% aromatics) (DD-PS 123446), at



873 K and 98.6% conversion of the methanol. However, it was shown that these catalysts have the decisive disadvantage that when their effectiveness subsides, their original output capacity cannot be produced again by conventional regeneration with oxygen-containing gases. With the regeneration of such catalysts, a clear decline in the olefin formation appears already 10 h after charging with methanol and/or dimethyl ether, wherein an improvement cannot be attained even by undertaking the regeneration repeatedly.

#### Goal of the invention

The goal of the invention is to improve the economy of methods for the production of  $C_2$ - to  $C_4$ -olefins from methanol and/or dimethyl ether.

#### Description of the essence of the invention

The goal was to develop a method for the conversion of methanol and/or dimethyl ether to  $C_2$ - to  $C_4$ -olefins on phosphorous-containing zeolites as the catalyst, in which with subsiding effectiveness, the original output capacity with regard to the  $C_2$ - to  $C_4$ -olefin formation over a longer service life can be attained again by regeneration. This goal is attained by a method for the conversion of methanol and/or dimethyl ether to  $C_2$ - to  $C_4$ -olefins on a zeolite with a Pentasil structure, with a content of 0.5-5 wt%) phosphorous, at temperatures of 573-973 K and pressures of 98-9810 kPa, in accordance with the invention, in that the zeolite

a) is treated for 5-100 h, at temperatures of 573-723 K, with methanol and/or dimethyl ether, then,

b) at temperatures of 723-873 K, with oxygen-containing gases, and subsequently,

c) with phosphorous compound;

and only then is used for the conversion reaction.

The basis for the production of the phosphorous-containing catalysts is found in zeolites of the Pentasil type. The modulus of the zeolites is 25-500, preferably 70-400. The zeolite can be present in the H-form or it can contain metal ions. The catalyst can contain a binder fraction between 20 and 80 wt%, preferably 30-50 wt%.

Oxides, such as, preferably, aluminum oxide or silicon dioxide, are used as binders. The phosphorous content of the catalysts is between 0.5 and 5 wt%; 0.6 to 3 wt% being preferred. The catalysts can be used both in a fixed bed as well as in a fluidized bed.

The pretreatment of the catalyst with methanol and/or dimethyl ether takes place in a temperature range of 573-723 K, wherein it is not important whether the work is carried out isothermally or at a temperature maximum above the catalyst level. The charging with organic product should take place for 5-100 h, appropriately 5-30 h, in the charging range of 0.5-2 mL/mL catalyst·h, wherein fluctuations do not have a negative influence within the

aforementioned range. The charge can be anhydrous or it may contain water; thus, for example, pure methanol and raw methanol can be used. Impurities with carbonyl compounds, esters, acetals, higher alcohols, and hydrocarbons do not have a disturbing effect. The charge can be diluted by inert substances, such as nitrogen and hydrogen.

After adjusting the supply of the organic product, rinsing with 2-20 L/h inert gas per 100 mL catalyst is carried out for 5-20 h. Then, a temperature of 723 K to 873 K is established, and the catalyst is treated with oxygen-containing gases, such as oxygen-nitrogen and oxygen-argon mixtures, wherein the oxygen content of the gas can be increased in stages from 2 to 20% (vol). However, it is also possible and expedient to work immediately with air in quantities of 5-20 L/h per 100 mL. By working with air immediately, catalyst damage does not occur. The treatment with oxygen-containing gas takes place for 3-30 h, preferably 5-10 h. While rinsing with inert gas, the catalyst temperature drops to below 673 K, and the zeolite in the reactor is supplied with phosphorous compounds, or the catalyst is cooled to room temperature and treated outside the reactor with volatile or soluble phosphorous compounds. Preferred phosphorous compounds are orthophosphoric acid, its esters, phosphorous trichloride or trimethyl phosphite. The treatment of the zeolite in the reactor takes place with evaporable phosphorous compounds in the gas flow or with aqueous phosphoric acid solution in concentrations of 2-85 wt%. Outside the reactor, the zeolite is brought into contact with 2-20% solutions of phosphorous compounds in organic solvents, for example, methylene chloride, paraffins, and carbon tetrachloride, at room temperature to the boiling point, or with orthophosphoric acid. The phosphorous quantity absorbed by the zeolite or the zeolite-binder mixture is 0.5-5 wt%. Excessively high phosphorous contents bring about a deactivation of the catalyst with respect to the formation of olefin.

As described in DE-PS 2540230 also, the phosphorous content of the zeolite does not change during the conversion reaction. The clear effect of attaining the original output capacity of the phosphorous-containing catalysts after regeneration during the procedure in accordance with the invention can possibly be explained by a different kind of bonding or fixing of the phosphorous on the zeolite.

The conversion of methanol and/or dimethyl ether on the zeolite is carried out at temperatures of 573-973 K, preferably 723-873 K, and the charging with an organic product of 0.5-50.0 mL/mL catalyst·h [is carried out] under pressures of 98-9810 kPa, preferably 980-3500 kPa. The supply of the gaseous charge can take place via a supply conduit or via several supply conduits at various catalyst levels.

In addition to methanol and/or dimethyl ether, the charge can contain water in fractions up to 60 wt% and impurities from the product synthesis. The methanol conversion can also be carried out in two stages, during the addition of a dehydrogenation catalyst, for example,

aluminum oxide, for the partial conversion of methanol in dimethyl ether and water. Inert substances, such as nitrogen, hydrogen, hydrocarbons, for example, from product recycling, can be added to the reaction product.

The regeneration of the catalyst is undertaken in the usual manner with oxygen-containing gases, optionally during addition of [said gases] or in the posttreatment with water vapor. The workup of the reaction products is undertaken distillatively in a known manner.

#### Exemplified embodiments

##### Example 1

100 mL of a catalyst, consisting of 75 parts by weight of the H-form of a zeolite of the Pentasil type with a modulus of 300 and 25 parts by weight boehmite, were placed in a reactor with a length of 430 mm and a diameter of 25 mm. The catalyst was loaded at 1.0 mL methanol/mL catalyst·h, at 623 [sic] K and under a total pressure of 150 kPa for 48 h. 5 L nitrogen/h were supplied as the inert gas. Subsequently, the methanol supply was stopped, and the catalyst was heated to 723 K, while retaining the nitrogen flow. After attaining this temperature, the treatment with air was carried out for 6 h. Then, the reactor temperature was lowered to room temperature with a nitrogen flow of 5 L/h. The catalyst was placed in a 1-L three-neck flask, provided with a reflux condenser, a dropping funnel, a thermometer, and a calcium chloride tube in 200 mL dry carbon tetrachloride. Subsequently, 400 mL of a 5% solution of phosphorous trichloride in carbon tetrachloride were added, and the mixture was heated at reflux for 2 h. After the cooling, the solution was poured off. The remaining phosphorous-containing catalyst was washed twice, briefly, with 200 mL anhydrous methanol and subsequently dried in a drying oven at 393 K for 12 h. It had a phosphorous content of 0.6 wt%.

The phosphorous-containing catalyst was again placed in the reactor mentioned above and brought to the conversion temperature of 843 K, under a flow of 20 L/h nitrogen. After reaching this temperature, 1.5 mL methanol/mL catalyst were supplied, under a total pressure of 150 kPa, wherein the nitrogen flow continued. The methanol conversion to hydrocarbons was above 89%. It dropped below 88.5% after 170 h. The methanol injection was turned off, and the catalyst was rinsed with 10 L nitrogen/h for 5 h, wherein the temperature was lowered to 783 K. Then, for its regeneration, a mixture of 5 L air and 10 L nitrogen/h was conducted over the catalyst initially, for 4 h at 783-793 K, and subsequently the work was carried out with 10 L air/h for 10 h. Then, the temperature was brought up once more to 843 K, under a flow of nitrogen of 10 L/h, and the catalyst was again loaded with methanol under the conditions indicated above. The regeneration of the catalyst was repeated, in accordance with the standard, at intervals of 150 h. The reaction products were investigated by means of gas chromatography and gas

analysis. Table 1 shows the results of the methanol conversion with a load of fresh catalyst and with that of the regenerated catalyst. One can see that the catalyst can be brought to its original output capacity by regeneration, under the conventional conditions.

Table 1. Results of the methanol conversion of Example 1.

1 Fahrperiode	2	3	4	5	6
	Erstbe- lastung	nach 1. Rege- nerierung	nach 2. Rege- nerierung	nach 3. Rege- nerierung	nach 4. Rege- nerierung
7 Angaben nach Betriebsstunden innerhalb der Fahrperiode	150	150	150	150	150
8 Methanumsatz zu Kohlenwasserstoffen (%)	89,0	89,5	89,1	89,2	89,5
9 Produktzusammensetzung (Ma.-% bezogen auf eingesetztes $\text{CH}_3$ ):					
10 $\text{C}_2$ - bis $\text{C}_4$ -Olefine					
11 $\text{C}_4$ -Olefine	87,4	88,2	84,9	83,3	88,1
12 $\text{C}_3$ -Olefine	23,0	19,0	20,8	23,8	25,2
13 $\text{C}_2$ -Olefine	49,9	52,1	51,7	48,7	50,3
14 Methan	14,5	13,1	12,5	11,2	12,6
15 $\text{C}_4$ + -Kohlenwasserstoffe (ohne $\text{C}_4$ -Olefine)	2,1	2,8	3,0	4,2	2,7
16 CO (Ma.-% bezogen auf eingesetztes Metha- nol)	9,5 0,1	8,8 0	11,1 0,5	11,5 0,6	8,6 0,2
17 $\text{CO}_2$ (Ma.-% bezogen auf eingesetztes Metha- nol)	0,24	0,2	0,2	0,1	0,2
18 Dimethylether (Ma.-% bezogen auf eingesetz- tes Methanol)	0,01	0	0,01	0,04	0,01

- Key:
- 1 Operating period
  - 2 First load
  - 3 After 1st regeneration
  - 4 After 2nd regeneration
  - 5 After 3rd regeneration
  - 6 After 4th regeneration
  - 7 Data after operating hours within the period of operation
  - 8 Methane conversion to hydrocarbons (%)
  - 9 Product composition (wt%, based on used  $\text{CH}_3$ ):
  - 10  $\text{C}_2$ - to  $\text{C}_4$ -Olefins
  - 11  $\text{C}_4$ -Olefins
  - 12  $\text{C}_3$ -Olefins
  - 13  $\text{C}_2$ -Olefins
  - 14 Methane
  - 15  $\text{C}_4$ + Hydrocarbons (without  $\text{C}_4$ -olefins)
  - 16 CO (wt%, based on used methanol)
  - 17  $\text{CO}_2$  (wt%, based on used methanol)
  - 18 Dimethyl ether (wt%, based on used methanol)
- [commas between numbers indicate decimal points.]

### Example 2

100 mL of a catalyst, which contained 50 parts by weight zeolite of the Pentasil type with a modulus of 90 and 50 parts by weight aluminum oxide, and additionally, was doped with 1.8% manganese, were placed in a reactor with a length of 430 mm and a diameter of 25 mm. The catalyst was charged with 2.0 mL methanol/mL catalyst·h, under standard pressure, at 723 K. The methanol had a water fraction of 8.3 wt%. 10 L nitrogen/h were supplied as the inert gas. The methanol supply was stopped after 12 h and the catalyst was heated to 823 K, retaining the nitrogen flow. After reaching this temperature, the catalyst was treated with air for 12 h. Then, the reactor was cooled to a temperature of 353 K. Within 2 h, 50 g of a 5% aqueous phosphoric acid [solution] were placed on the catalyst at this temperature for 2 h. Then, the catalyst, which now contained phosphorous, was brought to the conversion temperature of 823 K under a nitrogen flow of 10 L/h, maintained at this temperature for 2 h, and then charged with the reaction product of the reaction of methanol in a preliminary reactor with 50 mL aluminum oxide, which was carried out with a methanol charge of 2 v/vh and a reaction temperature of 673 K, under standard pressure. The methanol conversion to hydrocarbons was 99.8 to 100% after 120 operating hours. The conversion product had, in %, the composition of 89.1 C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-olefins (19.4 butene, 12.5 propene, 17.2 ethene), 1.8 methane, 9.7 C<sup>+</sup>-hydrocarbons (without C<sub>4</sub>-olefins), based on the CH<sub>2</sub> used. In %, 0.1 CO, 0.1 CO<sub>2</sub>, 0 dimethyl ether, were obtained based on the methanol used.

After 140 operating hours, a decline of the methanol conversion to hydrocarbons below 98.5% occurred. The supply of methanol was turned off and the zeolite catalyst was rinsed with 10 L/h nitrogen at 823 K for 5 h. Then, 10 L air/h were conducted over the zeolite catalyst at this temperature for 16 h. Subsequently, rinsing with 10 L nitrogen/h was carried out for 5 h. Then, under the aforementioned conditions, charging with methanol was again undertaken. (A regeneration of the aluminum precatalyst was not carried out.) The methanol conversion to hydrocarbons was 99.6% after 120 operating hours. The conversion product had, in wt%, the composition of 90.6 C<sub>2</sub>- to C<sub>4</sub>-olefins (22.4 butene, 51.3 propene, 16.9 ethene), 2% methane, 7.0% C<sub>4</sub>+hydrocarbons (without C<sub>4</sub>-olefins) based on the CH<sub>2</sub> used. In %, 0.12 CO, 0.2 CO<sub>2</sub>, and 0.01 dimethyl ether were obtained based on the methanol used. In this way, the original output capacity of the catalyst was again attained after its regeneration. After the removal of the catalyst from the reactor, it had a phosphorous content of 2.7 wt%.

### Example 3

100 mL catalyst, consisting of 75 parts by weight of the H-form of a zeolite of the Pentasil type with a modulus of 300 and 25 parts by weight boehmite, were placed in a reactor with a length of 430 mm and a diameter of 25 mm. The catalyst was charged with 1 g dimethyl

ether/mL catalyst·h for 5 h, under standard pressure, at 873 K. 5 L nitrogen/h were supplied as the inert gas. Afterwards, the supply of dimethyl ether was ended, and the catalyst was heated to 723 K while retaining the nitrogen flow. After reaching the temperature, the catalyst was treated with 15 L air/h for 10 h. Then, the temperature was lowered to 643 K, while establishing a nitrogen flow of 5 L/h. While retaining the nitrogen flow, 20 g phosphorous trichloride were conducted over the catalyst within 5 h. Rinsing with 5 L/h nitrogen was again carried out. The phosphorous-containing catalyst was brought to a temperature of 773 K. After reaching this temperature, the phosphorous-containing catalyst was charged with 1 g dimethyl ether/mL catalyst·h. The dimethyl ether conversion to hydrocarbons was 89.3% after 135 h. The conversion product had, in wt%, the composition of 88.7 C<sub>2</sub>- to C<sub>4</sub>-olefins (21.7 butene, 51.8 propene, 15.2 ethene), 2.0 methane, 8.5 C<sub>4</sub>+hydrocarbons (without C<sub>4</sub>-olefins), based on the CH<sub>2</sub> used. After 180 h, the dimethyl ether conversion to hydrocarbons fell below 98.5%. The supply of dimethyl ether was turned off, and the catalyst was heated to 783 K under a nitrogen flow of 10 L/h. Then, for the regeneration of the catalyst, 10 L air/h were conducted over the catalyst for 12 h. Subsequently, cooling to 673 K was undertaken under a nitrogen flow of 10 L/h, and the catalyst was again charged with dimethyl ether under the conditions indicated above. After 135 operating hours, the dimethyl ether conversion to hydrocarbons was 99.5%. The conversion product had, in wt%, the composition of 87.4 C<sub>2</sub>- to C<sub>4</sub>-olefins (23.1 butene, 50.1 propene, 14.2 ethene), 2.5 methane, 9.5 C<sub>4</sub>+hydrocarbons (without C<sub>4</sub>-olefins), based on the CH<sub>2</sub> used. In this way, the original output capacity of the catalyst was again attained after the regeneration. After the removal of the catalyst from the reactor, it had a phosphorous content of 0.8 wt%.

#### Comparative Example (not in accordance with the invention)

100 mL of the catalyst, which was mentioned in Example 1 and which consists of 75 parts by weight of the H-form of a zeolite of the Pentasil type with a modulus of 300, and 25 parts by weight boehmite were immediately treated with 400 mL of a 3% solution of phosphorous trichloride in carbon tetrachloride, as in Example 1, without the pretreatment by methanol and the subsequent action of oxygen-containing gases used in Example 1. The catalyst, which was washed with methanol and subsequently dried, had a phosphorous content of 0.84 wt%. The phosphorous-containing catalyst obtained was placed in a reactor with a length of 430 mm and a diameter of 25 mm and treated with 5 L/h air at 773 K for 16 h. Then, the catalyst was charged with 1.5 mL methanol/mL catalyst·h, with a supply of 20 L/h nitrogen at a temperature of 843 K and a total pressure of 150 kPa. The methanol conversion to hydrocarbons was [illegible].4% after 30 h. The conversion product had, in wt%, the composition of 84.5 C<sub>2</sub>- to C<sub>4</sub>-olefins (28.6 butene, 46.1 propene, 9.8 ethene), 3.4 methane, 11.4 C<sub>4</sub>+hydrocarbons (without C<sub>4</sub>-olefins), based on the CH<sub>2</sub> used. It contained no CO, CO<sub>2</sub>, and 0.8% dimethyl ether, based on

the methanol used. After 60 h, a decline in the methanol conversion to hydrocarbons below 98.5% occurred. The supply of methanol was stopped and the catalyst was rinsed with 10 L/h for 5 h, wherein the temperature was lowered to 783 K. Then, for its regeneration, a mixture of 5 L air and 10 L nitrogen/h was conducted over the catalyst at 783-793 K, initially, for 5 h, and subsequently, the work was carried out with 10L/h for 10 h. Then, the temperature was raised to 843 K, again, under a nitrogen flow of 10 L/h, and the catalyst was charged once more with methanol under the aforementioned conditions.

Already with 30 h of methanol charging after the regeneration, the methanol conversion to hydrocarbons was only 54.7%. The conversion product had, in wt%, 16.2 C<sub>2</sub>- to C<sub>4</sub>-olefins (10.2 butene, 4.7 propene, 1.3 ethene), 8.0 methane, 29.8 C<sub>4</sub>+-hydrocarbons (without C<sub>4</sub>-olefins), based on CH<sub>2</sub> used, and in %, 36.3 dimethyl ether, 1.5 CO, 0.2 CO<sub>2</sub>, based on the methanol used. The repetition of the regeneration and the subsequent methanol conversion produced a result which was also not satisfactory:

The methanol conversion to hydrocarbons was only 57.7% after 30 h. The conversion product had, in wt%, 25.2 C<sub>2</sub>- to C<sub>4</sub>-olefins (13.4 butene, 10.5 propene, 1.3 ethene), 9.5 methane, 22.4 C<sub>4</sub>+-hydrocarbons (without C<sub>4</sub>-olefins), based on the CH<sub>2</sub> used, and in %, [illegible]5 dimethyl ether, 3.1 CO, 0.2 CO<sub>2</sub>, based on methanol used. In contrast to the catalyst pretreated according to Example 1, the catalyst used here reached its original output capacity, either with respect to olefin selectivity or the service life, after the regeneration.